(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107801391 B
(45)授权公告日 2022.05.27

(21)申请号 201680037553.1
(22)申请日 2016.07.14
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107801391 A
(43)申请公布日 2018.03.13
(30)优先权数据
1512557.8 2015.07.17 GB
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2016/052133 2016.07.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/013403 EN 2017.01.26

(73)专利权人 墨西哥氟石股份公司
地址 墨西哥圣路易斯波托西
(72)发明人 谢尔·路易斯·约翰逊
史蒂芬·安德鲁·弗莱厄蒂
克莱夫·罗伯特·吉迪斯
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 蔡胜有 冷永华

(51)Int.Cl.
*C07C 17/25*(2006.01)
*C07C 17/21*(2006.01)
*C07C 21/18*(2006.01)
*C07C 19/08*(2006.01)

审查员 吴昊

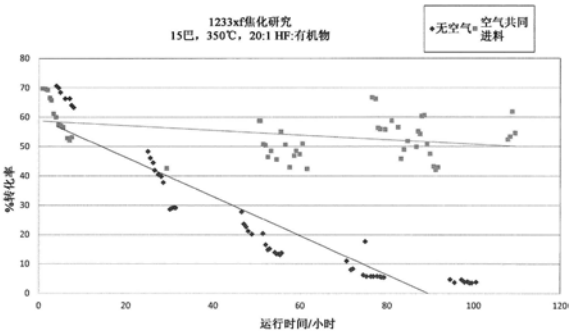
权利要求书4页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

制备1,1,1,2,2-五氟丙烷的方法

(57)摘要

本发明提供了制备1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的方法,所述方法包含:气相催化脱氢氯化包含1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷(243db)的组合物以产生中间组合物,所述中间组合物包含3,3,3-三氟-2-氯-丙-1-烯($CF_3CCl=CH_2$,1233xf)、氯化氢(HCl)和任选的空气;以及用氟化氢(HF)气相催化氟化所述中间组合物以产生包含245cb、HF、HCl和空气的反应器产物组合物;其中所述方法用空气的共同进料进行。




CN 107801391 B

1.一种制备1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的方法,所述方法包含:

气相催化脱氢氯化包含1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷(243db)的组合物以产生中间体组合物,所述中间体组合物包含3,3,3-三氟-2-氯-丙-1-烯($CF_3CCl=CH_2$,1233xf)、氯化氢(HCl)和任选的空气;以及

用氟化氢(HF)气相催化氟化所述中间体组合物以产生包含245cb、HF、HCl和空气的反应器产物组合物;

其中所述方法用空气的共同进料进行,以及

其中共同进料到所述方法中的空气的量以有机物的量计为5摩尔%至100摩尔%,并且其中所述气相催化氟化在包含氧化铬的催化剂的存在下进行。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述脱氢氯化步骤在第一反应器中进行并且所述氟化步骤在第二反应器中进行。

3.根据权利要求1所述的方法,其中共同进料到所述方法中的空气的量为10摩尔%至100摩尔%。

4.根据权利要求3所述的方法,其中共同进料到所述方法中的空气的量为15摩尔%至95摩尔%。

5.根据权利要求4所述的方法,其中共同进料到所述方法中的空气的量为20摩尔%至90摩尔%。

6.根据权利要求5所述的方法,其中共同进料到所述方法中的空气的量为25摩尔%至85摩尔%。

7.根据权利要求2所述的方法,其中将所述空气共同进料到所述第二反应器用于所述氟化步骤。

8.根据权利要求2所述的方法,其中将所述空气共同进料到所述第一反应器用于所述脱氢氯化步骤,并且其中所述中间体组合物含有空气。

9.根据权利要求8所述的方法,其中将空气共同进料到所述第一反应器和所述第二反应器,并且其中共同进料到所述第一反应器的空气的量以摩尔计少于共同进料到所述第二反应器的空气的量。

10.根据权利要求9所述的方法,其中共同进料到所述第一反应器的空气的量少于共同进料到所述第二反应器的空气的量的一半。

11.根据权利要求10所述的方法,其中共同进料到所述第一反应器的空气的量少于共同进料到所述第二反应器的空气的量的四分之一。

12.根据权利要求10所述的方法,其中共同进料到所述第一反应器的空气的量少于共同进料到所述第二反应器的空气的量的十分之一。

13.根据权利要求2所述的方法,其中所述中间体组合物离开所述第一反应器并直接进料至所述第二反应器。

14.一种制备1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的方法,所述方法包含:

在包含1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷(243db)的组合物的第一反应器中进行气相催化脱氢氯化以产生包含3,3,3-三氟-2-氯-丙-1-烯($CF_3CCl=CH_2$,1233xf)和氯化氢(HCl)的中间体组合物;以及

在所述中间体组合物的第二反应器中用氟化氢(HF)气相催化氟化以产生包含245cb、

HF、HCl和空气的反应器产物组合物；

其中所述方法用空气共同进料到所述第二反应器进行，

其中共同进料到所述第二反应器的空气的量为5摩尔％至100摩尔％并且其中所述气相催化氟化在包含氧化铬的催化剂的存在下进行。

15.根据权利要求14所述的方法，其中共同进料到所述第二反应器的空气的量为10摩尔％至100摩尔％。

16.根据权利要求15所述的方法，其中共同进料到所述第二反应器的空气的量为15摩尔％至95摩尔％。

17.根据权利要求16所述的方法，其中共同进料到所述第二反应器的空气的量为20摩尔％至90摩尔％。

18.根据权利要求17所述的方法，其中共同进料到所述第二反应器的空气的量为25摩尔％至85摩尔％。

19.根据权利要求14所述的方法，其中将空气另外共同进料到所述第一反应器，并且所述中间体组合物还包含空气。

20.根据权利要求19所述的方法，其中共同进料到所述第一反应器的空气的量为0.2摩尔％至50摩尔％。

21.根据权利要求19或20所述的方法，其中共同进料到所述第一反应器的空气的量为以243db的量计。

22.根据权利要求21所述的方法，其中共同进料所述第一反应器的空气的量为0.3摩尔％至20摩尔％。

23.根据权利要求22所述的方法，其中共同进料所述第一反应器的空气的量为0.4摩尔％至10摩尔％。

24.根据权利要求23所述的方法，其中共同进料所述第一反应器的空气的量为0.4摩尔％至5摩尔％。

25.根据权利要求14所述的方法，其中所述中间体组合物离开所述第一反应器并直接进料到所述第二反应器。

26.根据权利要求1或权利要求14所述的方法，其中243db的所述催化脱氢氯化在HF存在下进行，并且所述中间体组合物还含有HF。

27.根据权利要求26所述的方法，其中所述包含243db的组合物另外含有HF，HF:243db的摩尔比为0.5:1至40:1。

28.根据权利要求27所述的方法，其中HF:243db的摩尔比为1:1至15:1。

29.根据权利要求2或权利要求14所述的方法，其中所述第二反应器中HF:1233xf的摩尔比为1:1至45:1，任选其中将另外的HF进料提供至所述第二反应器。

30.根据权利要求29所述的方法，其中所述第二反应器中HF:1233xf的摩尔比为2:1至20:1。

31.根据权利要求30所述的方法，其中所述第二反应器中HF:1233xf的摩尔比为3:1至15:1。

32.根据权利要求1或权利要求14所述的方法，其中所述空气在共同进料之前被压缩。

33.根据权利要求1或权利要求14所述的方法，其中所述空气在共同进料之前被干燥。

34.根据权利要求1或权利要求14所述的方法，其中将所述反应器产物组合物分离成包含245cb和HF的流以及包含HCl和空气的流。

35.根据权利要求34所述的方法，其中将所述包含245cb和HF的流分离成富含245cb的流和富含HF的流。

36.根据权利要求35所述的方法，其中所述富含245cb的流经受洗涤步骤，其中从所述富含245cb的流中除去残留的HF以产生不含HF的富含245cb的流。

37.根据权利要求1或权利要求14所述的方法，其中将所述245cb与存在的任何其它碳氟化合物分离以产生纯的245cb产物。

38.根据权利要求1或权利要求14所述的方法，其中所述催化脱氢氯化在200℃至450℃的温度下以及0.1至30巴的压力下进行。

39.根据权利要求38所述的方法，其中所述催化脱氢氯化在250℃至380℃的温度下和1至20巴的压力下进行。

40.根据权利要求39所述的方法，其中所述催化脱氢氯化在300℃至350℃的温度下和5至20巴的压力下进行。

41.根据权利要求1或权利要求14所述的方法，其中所述催化脱氢氯化在体状或负载型的催化剂存在下进行，所述催化剂选自活性碳、零价金属、金属氧化物、金属卤氧化物、金属卤化物、或前述的混合物。

42.根据权利要求41所述的方法，其中所述金属是过渡金属、碱土金属或铝。

43.根据权利要求41所述的方法，其中所述催化剂基于氧化铬。

44.根据权利要求43所述的方法，其中所述催化剂是锌/氧化铬催化剂。

45.根据权利要求1或权利要求14所述的方法，其中所述催化氟化在200℃至450℃的温度和0.1巴至30巴的压力下进行。

46.根据权利要求45所述的方法，其中所述催化氟化在250℃至420℃的温度和1至20巴的压力下进行。

47.根据权利要求46所述的方法，其中所述催化氟化在300℃至380℃的温度和5巴至20巴的压力下进行。

48.根据权利要求1或权利要求14所述的方法，其中所述气相催化氟化在包含氧化铬的催化剂的存在下进行，所述氧化铬已通过添加Zn、Mn、Mo、Nb、Zr、In、Ni、Al和/或Mg和/或一种或多种这些金属的化合物而改性。

49.根据权利要求48所述的方法，其中所述催化剂是锌/氧化铬催化剂。

50.根据权利要求1或权利要求14所述的方法，其中将所述反应器产物组合物中的所述HF至少部分地再循环至包含243db和HF的所述组合物的所述催化脱氢氯化。

51.根据权利要求35所述的方法，其中将所述富含HF的流中的所述HF再循环至包含243db和HF的所述组合物的所述催化脱氢氯化。

52.根据权利要求51所述的方法，其中所述富含HF的流分离成HF流和有机物流，其中所述HF流再循环至包含243db和HF的所述组合物的所述催化脱氢氯化。

53.根据权利要求1或权利要求14所述的方法，其中所述反应器产物组合物还包含2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)。

54.一种生产2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的方法，所述方法包括：

根据权利要求1或权利要求14所述的方法制备245cb,以及将所述245cb供料到脱氢氟化反应器中以产生脱氢氟化产物,所述脱氢氟化产物包含2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和HF。

55.根据权利要求54所述的方法,其中所述245cb在气相中被催化脱氢氟化为1234yf。

# 制备1,1,1,2,2-五氟丙烷的方法

[0001] 本发明涉及制备1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb,下文中称为245cb)的方法。具体地,本发明涉及由1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷(HCFC-243db,下文中称为243db)经由3,3,3-三氟-2-氯-丙-1-烯(HCFO-1233xf,以下称为1233xf)制备245cb的方法。

[0002] 245cb是一种有用的化合物,特别是作为制备2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf,下文中称为1234yf)的中间体。在WO2009/125199中提及245cb作为制备1234yf的中间体。也参考其它涉及制备1234yf的文献,如WO 2008/054781、WO 2013/111911和US 2014/010750。

[0003] 本说明书中对先前公布的文件的列举或讨论不一定被视为承认文件是现有技术的一部分或是普通常识。

[0004] 制备245cb需要有效和经济的制造方法。本发明通过提供制备245cb的方法来解决这一需要,该方法包含气相催化脱氢氯化包含243db的组合物以产生中间体组合物,该中间体组合物包含1233xf、氯化氢(HCl)和任选的空气;以及用氟化氢(HF)气相催化氟化中间体组合物以产生包含245cb、HF、HCl和空气的反应器产物组合物;其中该方法用空气的共同进料进行。

[0005] 为避免疑义,气相催化脱氢氯化包含通过脱氢氯化将243db转化为1233xf。同样,气相催化氟化包含通过氟化将1233xf转化成245cb。1233xf($CF_3CCl=CH_2$)到245cb($CF_3CF_2CH_3$)的转化涉及在1233xf加入两个氟取代基和一个氢取代基。换句话说,这涉及加入HF和用氟取代基取代氯取代基。因此,在本发明的上下文中术语(用HF)氟化可被认为包括组合的氟化和氢氟化反应。

[0006] 上述方法可以分批或连续进行。优选地,该方法连续进行。这里使用的术语“连续”旨在包括方法的半连续操作,其中暂时停止方法,例如用于再生和/或置换用于243db的催化脱氢氯化和/或1233xf的催化氟化的催化剂。本发明的某些方面使得此类催化剂再生和/或置换之间的循环时间能够延长,从而提高了方法的效率和经济性。

[0007] 本发明方法的243db的催化脱氢氯化和1233xf的催化氟化可一起在单个反应器中进行。

[0008] 然而,在一个优选的方面,243db的催化脱氢氯化和1233xf的催化氟化分别在分开的第一和第二反应器中进行。典型地,对于这两个反应使用分开的反应器有一些优点,包括改变每个反应器中的条件以分别促进243db的催化脱氢氯化和1233xf的催化氟化。例如,与243db的催化脱氢氯化相比,1233xf的催化氟化可以使用更高的压力。通常,与第一反应器相比,可以在第二反应器中使用稍高的温度。此类反应器温度差异的一个原因是第二反应器中的较高温度优先消除任何催化剂焦化。这在本说明书稍后会有更详细的解释。使用两个反应器还有助于在催化脱氢氯化和氟化反应中使用不同浓度的HF和空气。

[0009] 无论使用单个还是两个反应器,都可以使用任何合适的装置。典型地,该装置由一种或多种耐腐蚀的材料制成,例如,Hastelloy®, Monel®或Inconel。

[0010] 无论使用一个还是两个反应器,本发明的关键特征在于它是通过空气的共同进料来进行的。本发明人惊奇地发现,这可以防止和/或延缓在243db的气相催化脱氢氯化和/或1233xf的气相催化氟化(特别是后面的反应)中使用的一种或多种催化剂的焦化,而不显著

损害转化率和/或选择性。换句话说，发现使用空气显著降低了本发明气相转化中催化剂失活的速度。这具有延长循环时间的效果，进而具有工艺效率和经济效益。也认为使用空气共同进料能够使本发明的方法在给定催化剂的较高温度下进行。不受理论束缚，空气共同进料被认为有助于以大致相同的速度燃烧焦炭，从而延长了循环时间。据信这对于1233xf的气相催化氟化是特别有利的，该化合物结垢至气相氟化催化剂，并且与通常更容易的243db的气相催化脱氢氯化反应相比，相对难以转化为245cb。

[0011] 人们认为，空气中的氧气是造成前段所述的意外影响的主要原因。然而，在本发明的方法中使用空气而不是氧气或富氧空气是有利的。使用空气(例如大气)比使用氧气或富氧空气都要更便宜。由于易燃性问题，与富氧空气或特别是氧气相比，处理空气也更安全。考虑到其防止和/或延缓催化剂焦化的有效性和易于处理的组合，空气中的氧浓度(约21摩尔％)也被认为特别适用于本发明的方法中。例如，在一个实施例中，在进料本发明的方法之前，将空气压缩并任选地干燥。相对于富含氧气的空气或特别是氧气，这种处理/加工空气更安全和更直接。

[0012] 在一个优选的实施例中，从大气供应空气并在进入任一反应器之前被干燥。空气可以通过本领域已知的任何干燥方法来干燥，但是优选被压缩，然后进料至包含干燥剂的干燥系统。合适的干燥剂包括硅胶，其可将空气干燥至低于约-40℃的露点。在一个方面，有两个或更多个干燥剂室，使得一个可以再生，而另一个干燥空气。可选地/另外地，空气可以被冷却以冷凝水。

[0013] 通常，以进料和/或存在于反应器中的有机物量计，共同进料到本发明方法的空气的量为约0.1摩尔％至约500摩尔％。有机物是指本发明方法中存在的碳基化合物，特别是243db、1233xf和245cb。在一个方面，如本文所述，共同进料到本发明方法的空气的量摩尔％，以(i)243db的量、(ii)1233xf的量或(iii)243db与1233xf的组合量计。在一个优选的方面，例如其中本发明的方法在第一和第二反应器中进行并且空气仅被共同进料到第二反应器，空气的量(摩尔％)以进料到第二个反应器的1233xf的量计。

[0014] 优选地，共同进料到本发明方法的空气的量为以有机物的量计约1摩尔％至约200摩尔％、约2摩尔％至约100摩尔％、约5摩尔％至约100摩尔％、或约10摩尔％至约100摩尔％。共同进料到本发明方法的空气的优选量被认为受到如下限制。如果使用的空气太少，则不能够防止和/或延缓催化剂结焦的。如果使用过多的空气，则对所需产品的选择性受到不利影响，和/或大量空气变得更加困难，因此处理起来昂贵。特别有利的是，共同进料到方法的空气的量为以有机物的量计约15摩尔％至约95摩尔％，优选约20摩尔％至约90摩尔％，如约25摩尔％至约85摩尔％。目前认为，从结合处理的容易性(例如待处理的空气量及其对方法设计的影响)以及防止和/或延缓催化剂焦化而不会有害地影响方法化学的能力的角度来看，这些范围是最佳的。

[0015] 当243db的催化脱氢氯化和1233xf的催化氟化分别在分开的第一和第二反应器中进行时，空气可以共同进料到第一反应器和/或第二反应器。在一个实施例中，空气共同进料到第一反应器和第二反应器，更优选仅进料到第二反应器。

[0016] 因此，本发明提供了制备245cb的方法，该方法包含：在包含243db的组合物的第一反应器中气相催化脱氢氯化以产生包含1233xf、HF、HCl的中间体组合物；以及在中间体组合物的第二反应器中用HF气相催化氟化以产生包含245cb、HF、HCl和空气的反应器产物组

合物;其中该方法用空气共同进料到第二反应器进行。

[0017] 无论空气是共同进料到第一反应器和第二反应器,还是仅进料到第二反应器,进料到反应器的空气的量大致符合上文定义的范围。

[0018] 然而,当将空气共同进料到第一和第二反应器中时,共同进料到第一反应器的空气的量优选小于共同进料到第二反应器的空气的摩尔量。这是因为1233xf通常在第二反应器中结垢至气相氟化催化剂,并且认为与第一反应器相比需要更高浓度的空气以维持第二反应器中的催化剂稳定性和活性(例如通过防止和/或延缓催化剂焦化)。另外,与第一反应器相比,可以在第二反应器中采用更多的强制条件,以实现1233xf氟化转化率的期望水平和245cb的选择性。与第一反应器相比,第二反应器中更高浓度的空气可以有助于在这种强迫条件下保持催化剂的稳定性和活性。

[0019] 通常,共同进料到第一反应器的空气的量少于共同进料到第二反应器的量的一半,优选少于共同进料到第二反应器的空气的量的四分之一,如少于共同进料到第二反应器的空气的量的十分之一。举例来说,当将空气共同进料到第一和第二反应器中时,共同进料到第一反应器中的空气的量通常为以有机物的量计(例如以243db计)约0.1摩尔%至约100摩尔%,优选约0.2摩尔%至约50摩尔%,如约0.3摩尔%至约20摩尔%,例如约0.4摩尔%至约10摩尔%;而共同进料到第二反应器的空气的量通常为以有机物的量计(例如以1233xf计)约1摩尔%至约200摩尔%,优选约5摩尔%至约100摩尔%,如约10摩尔%至约90摩尔%,例如约15摩尔%至85摩尔%。

[0020] 在一个优选的实施例中,当243db的催化脱氢氯化和1233xf的催化氟化在分开的第一和第二反应器中进行时,离开第一反应器的中间体组合物直接进料到第二反应器。这具有流程经济的优点。例如,当空气共同进料到第一反应器时,中间体组合物含有空气。当将空气共同进料到第一反应器时,优选将空气也进料到第二反应器。这可以简单地通过将离开第一反应器的中间体组合物直接进料到第二反应器而没有中间纯化步骤(例如以除去空气和/或HCl)来实现。已经发现,HCl的存在不会显著损害1233xf的氟化。这意想不到的好处是,离开第一反应器的中间体组合物可以直接进料到第二反应器而不需要除去HCl,该除去需要能量来冷却组合物、除去HCl并且重新加热组合物。当然,即使在没有中间纯化步骤的情况下将离开第一反应器的中间体组合物直接进料到第二反应器,可能需要加热或冷却中间体组合物,例如如果第二反应器中的氟化反应在比第一反应器中的脱氢氯化反应温度更高的温度下进行。在其中中间体组合物直接进料到第二反应器的实施例中,优选另外将空气共同进料到第二反应器中,因为如上所述,与第一反应器相比,第二反应器中更高浓度的空气可以帮助防止和/或延缓催化剂焦化。

[0021] 在催化脱氢氯化步骤中使用的催化剂可以是有效使243db脱氢氯化的任何合适的催化剂。优选的催化剂是体状(bulk form)或负载型催化剂,其包含活性炭、零价金属、金属氧化物、金属卤氧化物、金属卤化物或前述的混合物。

[0022] 为了避免疑问,对于体状或负载型催化剂,该催化剂包含活性炭、零价金属、金属氧化物、金属卤氧化物、金属卤化物或前述的混合物,我们包括基本上仅为体状或负载型催化剂的催化剂,该催化剂包含活性炭、零价金属、金属氧化物、金属卤氧化物、金属卤化物或其混合物的,以及修饰的此类的催化剂,例如通过添加一种或多种助催化剂或赋形剂。合适的促进剂包括金属(例如过渡金属)和/或其化合物,合适的赋形剂包括粘合剂和/或润滑

剂。

[0023] 对于“活性炭”,我们包括具有相对高表面积的任何碳,如约50$m^2$至约3000$m^2$,或约100$m^2$至约2000$m^2$(例如约200$m^2$至约1500$m^2$,或约300$m^2$至约1000$m^2$)。活性炭可以来自任何含碳材料,如煤(例如木炭)、坚果壳(例如椰子)和木材。可以使用任何形式的活性炭,如粉末状、粒状和丸状活性炭。可以使用通过添加Cr、Mn、Au、Fe、Sn、Ta、Ti、Sb、Al、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Pd和/或Pt和/或一种或多种这些金属的化合物(例如卤化物)而被改性(例如浸渍)的活性炭。

[0024] 包含零价金属的合适的催化剂包括(例如由碳)负载的过渡金属,如Pd、Fe、Ni和Co。

[0025] 用于催化剂的合适金属包括过渡金属、碱土金属(例如Mg)和诸如Al、Sn或Sb的主族金属,所述催化剂包含金属氧化物、金属卤氧化物或金属卤化物。

[0026] 可以使用已通过添加Cr、Cu、Zn、Mn、Au、Fe、Sn、Ta、Ti、Sb、In、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Pd和/或Pt和/或一种或多种这些金属的化合物(例如卤化物)而被改性的氧化铝。

[0027] 另一组优选的催化剂为负载型(例如在碳上)路易斯酸金属卤化物,包括$TaX_5$、$SbX_5$、$SnX_4$、$TiX_4$、FeCh、$NbX_5$、$VX_5$、$AIX_3$(其中X=F或Cl)。

[0028] 可以使用已通过添加Cr、Mn、Au、Fe、Sn、Ta、Ti、Sb、In、Al、Co、Ni、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd和/或Pt和/或一种或多种这些金属的化合物(例如卤化物)而被改性的过渡金属的氧化物。

[0029] 过渡金属的优选氧化物是Cr、Ti、V、Zr或Fe的氧化物。例如,可以使用已通过添加Zn、Mn、Mo、Nb、Zr、In、Ni、Al和/或Mg和/或一种或多种这些金属的化合物而改性的氧化铬($Cr_2O_3$)。目前基于氧化铬的催化剂是特别优选的。优选的氧化铬基催化剂是锌/氧化铬催化剂。

[0030] 术语“锌/氧化铬催化剂”是指任何包含铬、或铬和锌的化合物、或锌的化合物的催化剂。此类催化剂是本领域已知的,例如参见EP-A-0502605、EP-A-0773061、EP-A-0957074、WO 98/10862、WO 2010/116150,这些文献通过引用并入本文。

[0031] 通常,本发明锌/氧化铬催化剂中存在的铬或铬化合物是铬的氧化物、氟氧化物或氟化物(优选氧化物或氟氧化物)。

[0032] 存在于本发明的锌/氧化铬催化剂中的锌或锌化合物的总量通常为约0.01%至约25%,优选0.1%至约25%,合宜地为0.01%至6%的锌,在一些实施例中,优选为催化剂的0.5重量%至约25重量%,优选为催化剂的约1重量%至10重量%,更优选为催化剂的约2重量%至8重量%,例如为催化剂的约4重量%至6重量%。在其它实施例中,催化剂合宜地包含0.01%至1%、更优选0.05%至0.5%的锌。应该理解的是,本文所指的锌或锌化合物的量是指无论作为元素锌的量,不管其是作为元素锌或是作为锌的化合物存在。

[0033] 用于本发明中的锌/氧化铬催化剂可以是无定形的。这意味着当通过例如X射线衍射分析时,催化剂不显示出实质性的结晶特性。或者,催化剂可以是部分结晶的。这意味着0.1重量%至50重量%的催化剂是一种或多种铬结晶化合物、和/或一种或多种锌结晶化合物的形式。如果使用部分结晶的催化剂,其优选含有0.2重量%至25重量%、更优选0.3重量%至10重量%、更优选0.4重量%至5重量%的以一种或多种铬结晶化合物和/或一种或多种锌结晶化合物形式的催化剂。

[0034] 本发明催化剂中结晶物质的百分比可以通过本领域已知的任何合适的方法来测

定。合适的方法包括X射线衍射(XRD)技术。当使用X-射线衍射时,可以参考存在于催化剂中的已知量的石墨(例如用于生产催化剂粒料的石墨),或更优选通过比较样品材料和由合适的国际公认标准制备的参照材料(例如NIST(国家标准和技术协会)参照材料)的XRD图谱的强度,测定结晶材料的量,如结晶氧化铬的量。

[0035] 锌/氧化铬催化剂在用含氟化物物质(如氟化氢或氟化烃)进行预处理之前通常具有至少50$m^2$/g、优选70-250$m^2$/g、最优选100-200$m^2$/g的表面积。在下文中更详细描述的预处理过程中,催化剂中的至少一些氧原子被氟原子取代。

[0036] 可以用于本发明的无定形锌/氧化铬催化剂可以通过本领域已知的用于生产无定形氧化铬基催化剂的任何方法来获得。合适的方法包括在加入氢氧化铵时从锌和硝酸铬的溶液中共沉淀。或者,可以使用表面浸渍锌或其化合物到无定形氧化铬催化剂上。

[0037] 用于制备无定形锌/氧化铬催化剂的其它方法包括例如通过锌金属将铬(VI)化合物(例如铬酸盐、重铬酸盐,特别是重铬酸铵)还原成铬(III)沉淀和洗涤;或者以固体形式混合铬(VI)化合物和锌化合物,例如乙酸锌或草酸锌,并将混合物加热至高温以使铬(VI)化合物还原成氧化铬(III)并将锌的化合物氧化成氧化锌。

[0038] 至少在一定程度上取决于所采用的催化剂制备技术,锌可以以化合物(例如卤化物、卤氧化物、氧化物或氢氧化物)的形式引入到无定形氧化铬催化剂中和/或上面。在通过浸渍氧化铬、卤化氧化铬或卤氧化铬来制备无定形催化剂的情况下,化合物优选为水溶性盐,例如卤化物、硝酸盐或碳酸盐,并且以水溶液或淤浆形式使用。或者,锌和铬的氢氧化物可以共沉淀(例如通过使用碱,如氢氧化钠或氢氧化铵),然后转化为氧化物以制备无定形催化剂。不溶性锌化合物与碱性氧化铬催化剂的混合和研磨提供了另一种制备无定形催化剂前体的方法。基于卤氧化铬制造无定形催化剂的方法包含将锌化合物加入水合卤化铬中。

[0039] 引入到无定形催化剂前体中的锌或锌化合物的量取决于所用的制备方法。据信工作催化剂具有含有位于含铬晶格(例如氧化铬、卤氧化物或卤化物晶格)中的锌阳离子的表面。因此,通过浸渍制备的催化剂所需的锌或锌化合物的量通常低于通过其它方法如共沉淀法制备的催化剂,其在非表面位置也含有锌或锌化合物。

[0040] 本文所述的催化剂(例如氧化铬基催化剂,如锌/氧化铬催化剂)通常在使用前通过热处理来稳定化,使得它们在使用中暴露的环境条件下是稳定的。这种稳定通常是一个两阶段的过程。在第一阶段,催化剂通过在氮气或氮气/空气环境中热处理来煅烧。然后催化剂通常通过在氟化氢中热处理使得对氟化氢稳定。这个阶段通常被称为“预氟化”。

[0041] 通过仔细控制进行这两个热处理阶段的条件,可以将结晶度引入催化剂至受控程度。

[0042] 在使用中,本文所述的催化剂(例如氧化铬基催化剂,如锌/氧化铬催化剂)可以通过在约300℃至约500℃的温度下在空气中加热而被周期性地再生或再活化。可以使用空气与惰性气体如氮气或氟化氢的混合物,惰性气体从催化剂处理过程出现热并且可以直接用于使用再活化的催化剂的任何氟化过程中。

[0043] 气相催化脱氢氯化可以在约200℃至约450℃的温度以及在大气压、亚于大气压或超过大气压下进行,优选约0.1至约30巴。优选地,催化脱氢氯化在约250℃至约400℃的温度下进行,如约280℃至约380℃、或约300℃至约350℃。

[0044] 气相催化脱氢氯化优选在约0.5至约25巴、或约1至约20巴的压力下进行，如约2至约18巴(例如约5至约20巴、或约8至约18巴、或约10至约15巴)。

[0045] 在本发明的方法中，氟化1233xf需要HF。在催化氟化步骤中，HF:1233xf的摩尔比通常为约1:1至约45:1，如约1:1至约30:1，优选约1.5:1至约30:1，如约2:1至约20:1、或约3:1至约15:1。本发明人意外地发现，这些范围在防止和/或延缓催化剂结焦和停留时间之间达到平衡。如果使用太少的HF，焦化会增加。如果使用太多的HF，则给定反应器体积的停留时间变得比期望的短。

[0046] 如果催化脱氢氯化和氟化反应在同一反应器中进行，则两个反应在HF存在下进行。当第一和第二反应器用于催化脱氢氯化和氟化反应时，则在第一反应器中不存在用于催化脱氢氯化反应的任何HF。然而，在一些实施例中，认为优选存在用于催化脱氢氯化的HF。不受理论束缚，认为这可以防止和/或延缓催化剂焦化。

[0047] 如果在催化脱氢氯化步骤中存在HF，则在1233xf的催化氟化中，HF:243db的摩尔比可以落入以上对于HF:1233xf的摩尔比定义的范围内。然而，在一个方面，与催化氟化步骤相比，在催化脱氢氯化步骤中使用更少的HF。因此，包含243db的组合物可另外含有HF，通常HF:243db的摩尔比为约0.5:1至约40:1，如约0.5:1至约20:1，优选约1:1至约15:1，如约1.5:1至约10:1、或约2:1至约8:1。

[0048] 在催化脱氢氯化步骤中，包含243db和HF的组合物与催化剂的接触时间通常为约0.5至约200秒，如约1至约150秒。优选地，接触时间为约1至约100秒，如约2至约80秒、或约8至约60秒。

[0049] 现在转向本发明方法的中间体组合物的气相催化氟化，中间体组合物中的HF通常用于将1233xf氟化为245cb。优选地，中间体组合物中的HF是唯一的用于转化1233xf至245cb的氟化剂，尽管可以将额外的HF加入到本发明的方法中以促进这一点，特别是如果第二反应器用于1233xf的催化氟化。

[0050] 用于催化氟化步骤中的催化剂可以是有效将1233xf氟化为245cb的任何合适的催化剂。优选的催化剂是体状或负载型催化剂，其包含活性炭、零价金属、金属氧化物、金属卤氧化物、金属卤化物或上述与用于催化剂脱氢氯化步骤的催化剂相关的前述的混合物。

[0051] 用于将1233xf催化氟化至245cb的优选催化剂仅包含氧化铬、或包含已通过添加Zn、Mn、Mo、Nb、Zr、In、Ni、Al和/或Mg和/或一种或多种这些金属的化合物而被改性的氧化铬。用于将1233xf催化氟化至245cb的优选氧化铬基催化剂是锌/氧化铬催化剂。相同的催化剂(例如氧化铬基催化剂)可用于催化脱氢氯化和氟化步骤。

[0052] 气相催化氟化步骤可以在约200℃至约450℃的温度以及在大气压、亚于大气压或超过大气压下进行，优选约0.1至约30巴。优选地，气相催化氟化在约250℃至约420℃、如约280℃至约400℃、或约300℃至约380℃(例如约330℃至约380℃)的温度下进行。

[0053] 气相催化氟化反应优选在约0.5至约25巴、或约1至约20巴、如约2至约20巴(例如约5至约20巴、或约10至约15巴)的压力下进行。

[0054] 包含1233xf、HCl和HF的组合物与催化剂在催化氟化步骤中的接触时间通常为约0.5至约200秒，如约1至约150秒。接触时间优选为约1至约100秒，如约2至约80秒、或约5至约50秒。

[0055] 245cb是制造1234yf的有用起始原料。因此，本发明的方法进一步包含将245cb进

料到脱氢氟化反应器中以产生包含2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和HF的脱氢氟化产物。

[0056] 245cb的脱氢氟化可以在气相和/或液相中进行,并且通常在约-70℃至约1000℃(例如0℃至450℃)的温度下进行。脱氢氟化可以在大气压、亚于大气压或超过大气压下进行,优选约0.1至约30巴。

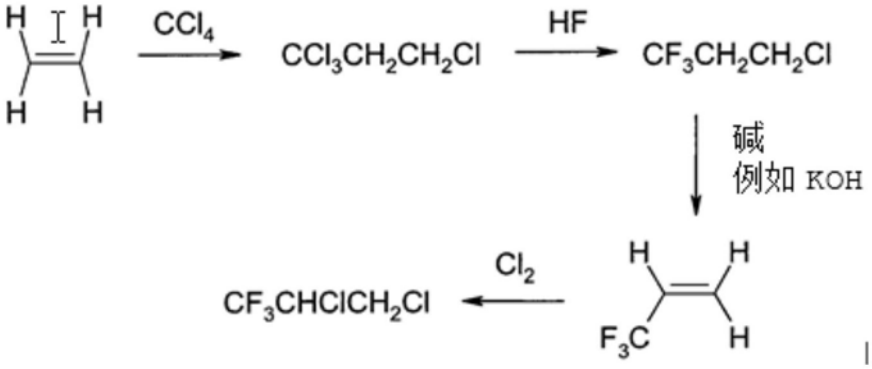
[0057] 脱氢氟化可以被热诱导,可以是碱介导的和/或可以被任何合适的催化剂催化。合适的催化剂包括金属和碳基催化剂,如包含活性炭、主族(例如氧化铝基催化剂)和过渡金属如氧化铬基催化剂(例如锌/氧化铬)、路易斯酸金属卤化物或零价金属催化剂的那些。实现245cb化合物脱氢氟化以产生1234yf的一个优选方法是通过与金属基催化剂如氧化铬基(例如锌/氧化铬)催化剂接触。

[0058] 优选地,245cb在气相中被催化脱氢氟化为1234yf。

[0059] 243db是可商购的(例如来自英国阿波罗科学公司(Apollo Scientific Ltd))。或者,也可以从廉价原料四氯化碳($CCl_4$)和乙烯开始经由合成路线来制备243db(参见下面列出的反应方案)。可以将这两种起始原料调聚以生成1,1,1,3-四氯丙烷(参见例如《美国化学学会杂志(J.Am.Chem.Soc.)》,第70卷,第2529页,1948,其通过引用并入本文)(也已知作为HCC-250fb,或简称250fb)。

[0060] 250fb然后可以被氟化以产生3,3,3-三氟丙烯(1243zf)和/或1,1,1-三氟-3-氯丙烷(253fb)(例如使用HF,任选地在含氧化铬的催化剂存在下,优选如本文所述的锌/氧化铬催化剂)。1,1,1-三氟-3-氯丙烷的脱氢卤化(例如使用NaOH或KOH或在气相中)产生3,3,3-三氟丙烯(1243zf)。

[0061] 然后可容易地卤化1243zf,如氯化(例如用氯),以产生1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷(243db)。这个反应方案总结如下。

[0062] 


[0063] 上面概述的243db的制备在WO 2010/116150和WO 2009/125199中更详细地描述,其通过引用并入本文。

[0064] 现在将参考以下非限制性示例和附图来描述本发明的实施例:

[0065] 图1示出了根据本发明的示意性方法流程图;

[0066] 图2示出了焦化研究的结果,其中根据本发明对1233xf的氟化随时间变化的转化率进行绘图。

[0067] 图1示出了根据本发明的方法设计。将包含243db和HF的组合物(1)引入到其中发生气相催化脱氢氯化以产生包含1233xf、HF和HCl的中间体组合物(2)的第一反应器(A)中。中间体组合物可以进一步含有未反应的243db,并且在某些实施例中还包含副产物,如245cb和1234yf。

[0068] 中间体组合物(2)直接进料到第二反应器(B)，空气共同进料(3)，并且中间体组合物(2)的气相催化氟化在第二反应器(B)中发生以产生包含245cb、HF、HCl和空气的反应器产物组合物(4)。反应器产物组合物可以进一步包含未反应的1233xf，并且在某些实施例中还包含未反应的243db和副产物，如1234yf。

[0069] 在一个优选的实施例中，在分离步骤(C)将反应器产物组合物(4)分离成包含HCl和空气的流(5)以及包含245cb和HF的流(6)。在本发明的方法中使用空气共同进料的优点是可以容易地将其与HCl一起从反应器产物组合物中分离出来。优选地，这通过蒸馏实现，其中包含HCl和空气的流(5)从蒸馏塔(C)的顶部取出，并且包含245cb和HF的流(6)从蒸馏塔(C)的底部取出。流(6)通常含有任何其它存在的组分，如未反应的243db、1233xf和/或1234yf。

[0070] 在图1所示的实施例中，包含245cb和HF的流(6)在分离步骤(D)被分离成富含245cb的流(7)和富含HF的流(8)。优选地，这通过蒸馏实现，其中富含245cb的流(7)从蒸馏塔(D)的顶部取出，且富含HF的流(8)从蒸馏塔(D)的底部取出。富含245cb的流(7)通常还含有任何相对轻的有机物组分，如1234yf。富含HF的流(8)通常还含有任何相对重的有机物组分，如1233xf。

[0071] 优选使富含245cb的流(7)进行洗涤步骤(E)，其中任何残留的HF(和/或实际上任何残留的HCl)基本上从富含245cb的流中除去以产生基本上不含HF(和/或基本上不含HCl)的富含245cb的流(11)。典型地，该步骤(E)包括将富含245cb的流(7)与水和/或与含水酸源和/或与含水碱源接触，在图1中通常作为流(9)表示，以产生基本上不含HF的富含245cb的流(11)和一个或多个废弃的洗涤流(10)。对于基本上不含HF，我们包括小于100ppm、优选小于50ppm、40ppm、30ppm、20ppm、10ppm、5ppm、4ppm、3ppm、3ppm或小于1ppm的含义。

[0072] 在一个优选的实施例中，使富含245cb的流(11)经历分离步骤(F)，其中将245cb进一步与存在的任何其它有机物组分(例如碳氟化合物，如1234yf)分离，以产生基本上纯的245cb产物(13)。优选地，该分离步骤(F)包含一个或多个蒸馏步骤。对于基本上纯的245cb产物(13)，我们包括以摩尔计纯度大于95％、98％、99％、优选纯度大于99.5％、99.8％或99.9％的含义。

[0073] 在一个优选的实施例中，将富含HF的流(8)中的HF再循环至包含243db和HF的组合物的催化脱氢氯化。如图1所示，优选地，富含HF的流经历分离步骤(G)，其中将富含HF的流(8)分离成HF流(14)和有机物流(15)。将HF流再循环到包含243db和HF的组合物(1)中，进入第一反应器(A)，其中发生气相催化脱氢氯化。在一个优选的方面，分离步骤(G)包含相分离器。

[0074] 实例1

[0075] 筛选一系列催化剂(参见下表1)用于243db脱氢氯化。将测试催化剂研磨至0.5-1.4mm，并将2mL装入Inconel 625反应器(0.5”OD×32cm)中。催化剂在$N_2$(60ml/分钟)流动下在200℃预干燥至少2小时。所示的所有催化剂除了活性炭之外都如下预氟化。30ml/分钟的HF与60ml/分钟氮气一起在300℃通过催化剂1小时。将氮气导入反应器出口，使纯净的HF通过催化剂。温度缓慢上升到360℃并保持10小时，然后降低到250℃。所有的实验都是在大气压力和指定的温度下进行的。活性炭催化剂的243db流量为2ml/分钟，其余催化剂的流量为0.5至约1ml/分钟。除了不使用HF的活性炭催化剂运行之外，所有实验均使用超过243db

流量的HF流进行。通过去离子水洗涤反应器废气，并通过气相色谱分析。表1中示出了243db转化率和1233xf的选择性。

[0076] 表1:243db脱氢氯化的实验结果

[0077]

| 催化剂 | 温度℃ | 243db 转化率% | 1233xf 选择性% |
|---|---|---|---|
| 2% Zn/铬 | 250 | 98.22 | 74.79 |
| | 300 | 100.00 | 42.28 |
| | 350 | 100.00 | 68.74 |
| 4% Zn/铬 | 250 | 99.18 | 81.80 |
| | 300 | 98.47 | 77.42 |
| | 350 | 100.00 | 70.80 |
| 6% Zn/铬 | 250 | 94.94 | 65.55 |
| | 300 | 100.00 | 33.81 |
| | 350 | 100.00 | 71.30 |
| 8% Zn/铬 | 250 | 89.06 | 60.20 |
| | 300 | 100.00 | 82.93 |
| | 350 | 100.00 | 72.72 |
| 铬 | 250 | 56.69 | 46.72 |
| | 300 | 98.93 | 83.35 |
| | 350 | 100.00 | 72.31 |
| 5% In/铬 | 250 | 98.64 | 81.36 |
| | 300 | 100.00 | 68.23 |
| | 350 | 100.00 | 52.65 |
| 6% Zn/铬 | 250 | 96.51 | 85.17 |
| | 300 | 100.00 | 69.18 |
| | 350 | 100.00 | 72.19 |
| Zn/铬 | 250 | 95.64 | 82.78 |
| | 300 | 100.00 | 71.90 |
| | 350 | 100.00 | 70.47 |
| Zn/铬 | 250 | 91.76 | 81.19 |

[0078]

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 300 | 100.00 | 77.74 |
| | 350 | 100.00 | 70.90 |
| 铬 | 250 | 93.60 | 80.31 |
| | 300 | 100.00 | 48.69 |
| | 350 | 100.00 | 38.38 |
| Mo/铬 | 250 | 93.24 | 80.25 |
| | 300 | 100.00 | 54.87 |
| | 350 | 100.00 | 26.63 |
| Ni/铬 | 250 | 100.00 | 84.05 |
| | 300 | 100.00 | 39.93 |
| | 350 | 100.00 | 24.93 |
| Nb/铬 | 250 | 98.94 | 86.54 |
| | 300 | 100.00 | 56.26 |
| | 350 | 100.00 | 34.94 |
| 铝 | 250 | 29.10 | 38.87 |
| | 300 | 73.37 | 69.75 |
| | 350 | 98.37 | 90.94 |
| 0.5% Pt/铝 | 250 | 44.53 | 48.63 |
| | 300 | 87.56 | 82.09 |
| | 350 | 100.00 | 96.02 |
| Fe/铝 | 250 | 22.45 | 39.46 |
| | 300 | 52.57 | 71.90 |
| | 350 | 80.99 | 84.47 |
| 20%Cr/铝 | 250 | 43.85 | 44.17 |
| | 300 | 97.71 | 79.58 |
| | 350 | 98.56 | 77.88 |
| 50% Cr/铝 | 250 | 45.73 | 42.68 |
| | 300 | 100.00 | 79.86 |
| | 350 | 100.00 | 72.95 |
| Zn/Cu/铝 | 250 | 40.73 | 47.65 |
| | 300 | 74.85 | 71.21 |
| | 350 | 65.17 | 64.86 |
| 0.5% Pd/碳 | 250 | 100.00 | 99.19 |
| | 300 | 100.00 | 98.38 |
| | 350 | 100.00 | 85.78 |
| 活性炭 | 175 | 46.06 | 99.13 |
| | 200 | 98.46 | 97.32 |
| | 300 | 99.07 | 97.02 |

[0079] 发现所有测试的催化剂都有效地将243db转化为1233xf,尤其是活性炭。

[0080] 实例2

[0081] 在氮气(80ml/分钟)下,在250℃和3巴下,将6.07g铟掺杂的氧化铬催化剂干燥72小时。接着是催化剂的两阶段预氟化。在阶段1中,将催化剂在250℃和3巴下暴露于氮气(80ml/分钟)和HF(4ml/分钟),直到HF穿透4小时,此时温度以25℃/分钟升高至300℃并保持16小时。在阶段2中,氮气流量逐步减少,直至关闭,并以25℃/分钟将温度升高至380℃并保持10小时。停止HF流并用氮气(40ml/分钟)代替,温度降至250℃以备使用。

[0082] 在没有空气共同进料(循环1)和有空气共同进料(循环2)的情况下,在350℃和15巴下,将1233xf与HF一起共同进料通过催化剂约100小时。通过GC分析反应器废气。使用监测的催化剂再生来测量使用后催化剂中的平均焦炭水平。结果显示在下面的表2中,并在图2中示出。

[0083] 表2:两次老化试验的实验条件和结果

[0084]

| 循环 | 循环时间（小时） | 焦炭水平（%） | 目标流量（ml/分钟） | | | 转化率 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | HF | 1233xf | 空气 | 损失（%） | 小时 | 损失率（%/小时） |
| 1 | 100.5 | 5.6 | 50 | 5 | - | 64.8 | 74 | 0.88 |
| 2 | 110 | 0.35 | 45 | 5 | 5 | 16.8 | 106 | 0.16 |

[0085] 两个循环都在相同的温度和压力下进行,但是在循环2中HF流量减少以保持接触时间。循环1和2的接触时间分别是57秒和65秒。由于循环2中的HF流量减少,并且低于目标1233xf流量,其难以控制且低于目标,所以HF:1233xf比率在两个循环中略有不同(循环1平均20:1且循环2平均15:1)。循环1的平均1233xf流量为3.2ml/分钟,循环2为3.5ml/分钟。

[0086] 没有空气,大约80小时后大部分的催化剂活性丧失。空气的引入显著降低了催化剂失活的速率(100小时后活性损失,相比之下没有空气仅20小时)。基于该转化损失率,预期循环2将花费410小时达到与循环1相同的转化损失。空气共同进料的催化剂失活速率降低与所测量的催化剂焦炭水平一致。

[0087] 与没有空气相比,反应选择性也受到影响,就总的杂质水平,空气共同进料大约是无空气的两倍。然而共同进料的空气看起来对245cb:1234yf的比例影响不大。

[0088] 由于1233xf的流量平均低于目标5ml/分钟,因此存在的空气浓度高于所需的浓度。这被认为是选择性下降的部分原因。由于这个原因,并且基于在循环1中产生的焦炭,认为较低的空气浓度对于实现可比较的降低的催化剂失活速率而不降低转化率和245cb选择性是理想的。据估计,较低的空气流量,例如约0.5ml/分钟至约4.5ml/分钟、优选约1ml/分钟至约4ml/分钟,如约1.5ml/分钟至3.5ml/分钟(全部基于实际1233xf的流量5ml/分钟)将实现催化剂失活速率的降低与期望的245cb产物的转化选择性相结合的惊人平衡。

[0089] 本发明由以下权利要求限定。

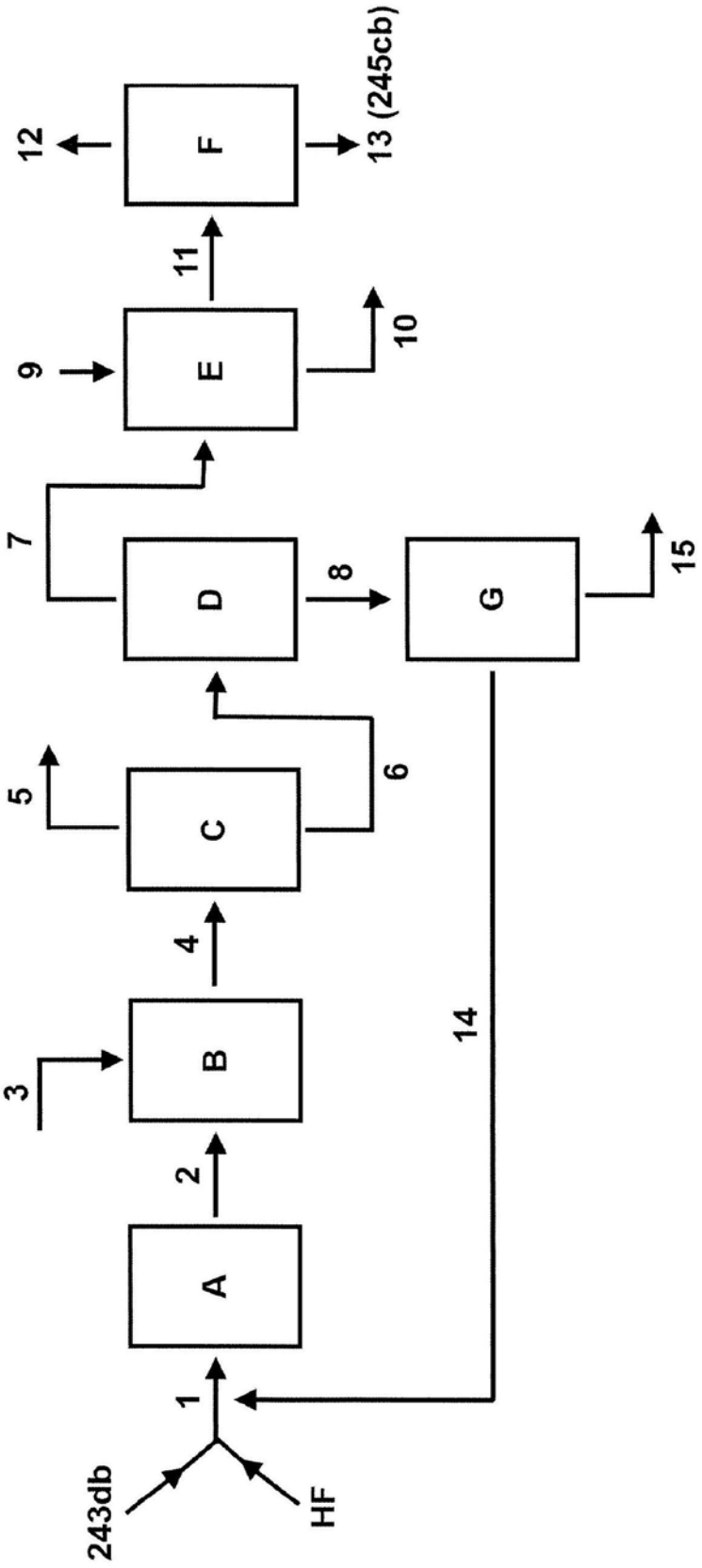



图1

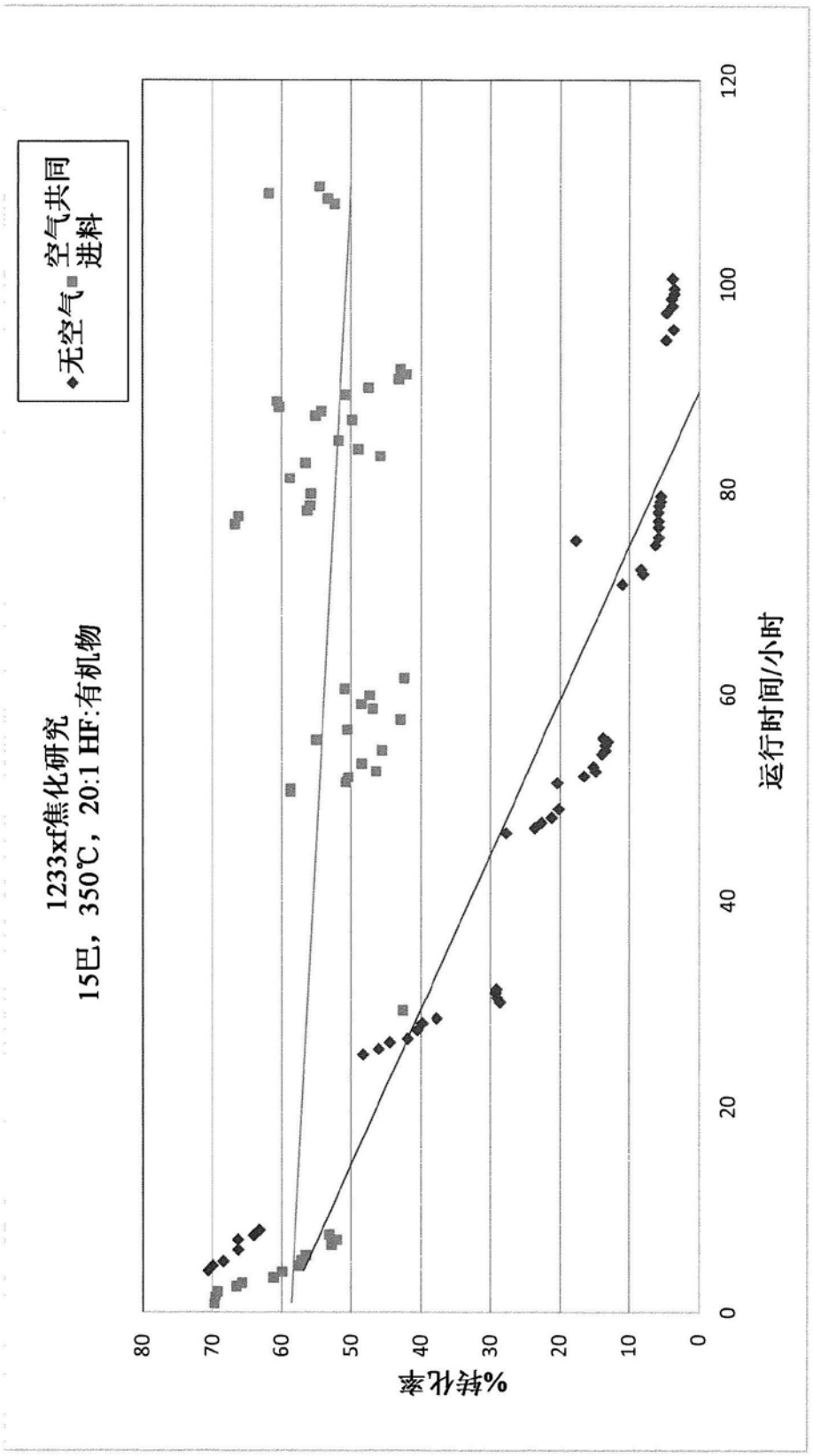

1233xf焦化研究
15巴，350℃，20:1 HF:有机物
◆无空气■空气共同进料
%转化率
运行时间/小时
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
20
40
60
80
100
120

图2